



PATENTSCHRIFT

1 243 687

Int. Cl.: d

Deutsche Kl.: 12 p - 5

Nummer: 1 243 687

Aktenzeichen: F 39400 IV d/12 p

Anmeldetag: 4. April 1963

Auslegetag: 6. Juli 1967

Ausgabetag: 28. Dezember 1967

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

1

In der deutschen Patentschrift 849 407 wird ein Verfahren zur Herstellung von α,β -Alkylideniminverbindungen beschrieben, bei dem man an Verbindungen mit reaktionsfähiger Kohlenstoffdoppelbindung α,β -Alkylidenimine in Gegenwart oder Abwesenheit alkalisch reagierender Stoffe anlagert. Als Verbindung mit reaktionsfähiger Kohlenstoffdoppelbindung kommen insbesondere die Salze, Ester, Amide und Nitrile von Carbonsäuren in Betracht, die eine olefinisch ungesättigte Bindung enthalten.

Ferner ist aus der deutschen Patentschrift 830 048 bekannt, daß man am Stickstoff unsubstituierte α,β -Alkylidenimine in Gegenwart von Alkalimetallen an Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen anlagern kann. Dabei wird jedoch selbst bei Anwendung eines Alkylideniminüberschusses nur 1 Mol des Alkylidenimins an das konjugierte System angelagert. So erhält man beispielsweise durch Umsetzung von Äthylidenimin mit Butadien in Gegenwart von Natriummetall als Katalysator N-Butenyläthylidenimin.

Es wurde nun gefunden, daß man 1,3-Di-(α,β -alkylidenimino)-butancarbonsäureester, -amide oder -nitrile durch Umsetzung von ungesättigten Verbindungen mit α,β -Alkylidenimin erhält, wenn man Ester, Amide oder Nitrile von 1,3-Butadiencarbonsäuren mit mindestens 2 Mol eines am Stickstoffatom unsubstituierten α,β -Alkylidenimins, gegebenenfalls unter Druck oder in Gegenwart eines Lösungsmittels, bei Temperaturen oberhalb von 30°C bis zur Siedetemperatur des Gemisches umsetzt.

Verfahren zur Herstellung von
1,3-Di-(α,β -alkylidenimino)-butan-
carbonsäureestern, -amiden oder -nitrilen

Patentiert für:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brining, Frankfurt/M.

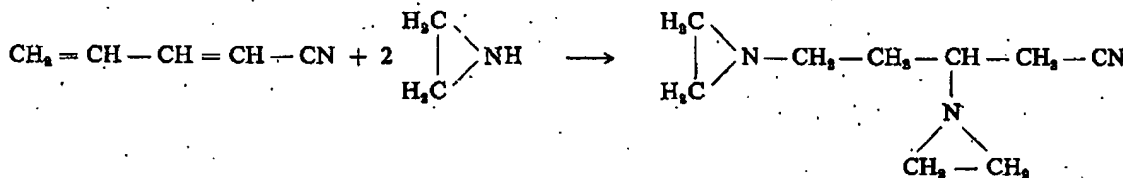
Als Erfinder benannt:

Dr. Herbert Bestian, Frankfurt/M.-Höchst;
Dr. Hans Bressler, West-Warwick, R. I. (V. St. A.)

2

Verfahrensgemäß können als α,β -Alkylidenimine beispielsweise Äthylidenimin, 2-Methyläthylidenimin, 2,2-Dimethyläthylidenimin, 2,2-Dimethyl-3-n-propyläthylidenimin oder andere α,β -Alkylidenimine zur Anwendung gelangen, die am Stickstoff noch ein Wasserstoffatom besitzen.

Als 1,3-Butadiencarbonsäuren kommen die Ester, Amide und Nitrile der β -Vinylacrylsäure oder der Butadien-(1,3)-carbonsäure-(2) in Frage. Beispielsweise reagiert Äthylidenimin mit β -Vinylacrylsäurenitril (1-Cyanbutadien) nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Umsetzung kann man in der Weise durchführen, daß man in ein wasserfreies Alkylidenimin das 1,3-Butadiencarbonsäurederivat eintropft. Die Umsetzung setzt bereits bei Raumtemperatur unter Anlagerung eines Alkylideniminorestes ein, wobei zur Einführung des zweiten Alkylideniminorestes das Umsetzungsgemisch auf Temperaturen oberhalb von 30°C erwärmt werden muß.

Zur vollständigen Umsetzung mit den konjugierten Verbindungen verwendet man zweckmäßigerweise

das α,β -Alkylidenimin im Überschuß, beispielsweise in einem Molverhältnis von 4:1 oder 6:1, und erhitzt anschließend mehrere Stunden, beispielsweise 20 Stunden, unter Rückfluß.

Gewöhnlich führt man die Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels unter Normaldruck durch. Reicht jedoch die Siedetemperatur des eingesetzten α,β -Alkylidenimins zu einer vollständigen Umsetzung nicht aus, so kann die Umsetzung auch unter Druck durchgeführt werden. Verläuft die Umsetzung sehr

heftig, so arbeitet man vorteilhaft in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels, wie beispielsweise Petroläther oder Toluol.

Im Hinblick auf das aus der deutschen Patentschrift 830 048 bekannte Verfahren, bei dem trotz des angewandten Alkyleniminüberschusses und der Gegenwart von Katalysatoren Verbindungen mit nur einer Alkyleniminogruppe erhalten werden, war es überraschend, daß man bei der verfahrensgemäßen Umsetzung von 1,3-Butadiencarbonsäurederivaten mit Alkylenimin 10 in glatter Reaktion und in hoher Ausbeute zu Verbindungen gelangt, die zwei Alkyleniminogruppen im Molekül enthalten.

Die verfahrensgemäß erhältlichen neuen α, β -Alkyleniminverbindungen sind wertvolle Zwischenprodukte, 15 die auf Grund der eingeführten Alkyleniminogruppen polymerisierbar sind und sich daher zum Vernetzen anderer polyfunktioneller Verbindungen eignen. Weiterhin sind sie wertvolle Hilfsmittel für die Papier-, 20 Leder- und Textilindustrie.

Beispiel 1

In 850 Gewichtsteile Äthylenimin (19,75 Mol) läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur 408 Ge- 25 wichtsteile 1-Cyanbutadien (5,17 Mol) eintropfen, wobei Erwärmung eintritt. Anschließend erhitzt man 20 Stunden unter Rückfluß. Man destilliert im Vakuum das überschüssige Äthylenimin ab und erhält durch Destillation im Hochvakuum 800 Ge- 30 wichtsteile 1-Cyan-2,4-di-(äthylenimino)-butan, was

einer Ausbeute von 94% der Theorie entspricht; $Kp_{0,4 \text{ mm}} = 83$ bis 84°C , $n_D^{20} = 1,4775$.

Beispiel 2

In 600 Gewichtsteile 2-Methyläthylenimin (10,5 Mol) 5 läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur 208 Gewichtsteile (2,63 Mol) 1-Cyanbutadien eintropfen und erhitzt anschließend 20 Stunden unter Rückfluß. Nach Abdestillieren des überschüssigen 2-Methyläthylen- 10 imins im Vakuum erhält man durch Destillation im Hochvakuum 428 Gewichtsteile 1-Cyan-2,4-di-(2'-methyläthylenimino)-butan, was einer Ausbeute von 85,4% der Theorie entspricht; $Kp_{0,4 \text{ mm}} = 76$ bis 79°C , $n_D^{20} = 1,4648$.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von 1,3-Di-(α, β -alkylenimino)-butancarbonsäureestern, -amiden oder -nitrilen durch Umsetzung von ungesättigten Verbindungen mit α, β -Alkylenimin, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester, Amide oder Nitrile von 1,3-Butadiencarbonsäuren mit mindestens 2 Mol eines am Stickstoffatom unsubstituierten α, β -Alkylenimins, gegebenfalls unter 20 Druck oder in Gegenwart eines Lösungsmittels, bei Temperaturen oberhalb von 30°C bis zur Siedetemperatur des Gemisches umsetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 830 048, 849 407, 935 545.

DE 1243687

L5 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 1967:490650 CAPLUS DN 67:90650

1,3-Bis(α , β -alkenimino)butane carboxylic acid esters, amides, or nitriles

IN Bestian, Herbert; Bressler, Hans

PA Farbwerke Hoechst A.-G.

SO Ger., 2 pp.

DT Patent

LA German

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	DE 1243687		19670706	DE	19630404

<--

AB The title products are made by the reaction of esters, amides, or nitriles of 1,3-butadienecarboxylic acid with at least 2 moles α , β - alkylenimine at raised temperature. Thus, 1-cyanobutadiene (I) 408 was added dropwise to ethylenimine (II) 850 parts and the solution refluxed 20 hrs., excess II distilled in vacuo, and 1-cyano-2,4-bis(ethylenimino)-butane, b0.2 83-4°, n_{20D} 1.4775, 800 parts was distilled. By the same method 85.4% 1-cyano-2,4-bis(2-methylethylenimino)-butane, b0.4 76-9°, n_{20D} 1.4648, was made from I and 2-methyl-ethylenimine.

THIS PAGE BLANK (USPTO)